

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑪ 公開特許公報(A)

平1-109796

⑫ Int. Cl.⁴
H 05 K 3/46

識別記号 庁内整理番号
E-7342-5F

⑬ 公開 平成1年(1989)4月26日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全24頁)

⑭ 発明の名称 多層印刷回路板構成体

⑮ 特 願 昭63-244724

⑯ 出 願 昭63(1988)9月30日

優先権主張 ⑰ 1987年10月1日 ⑱ 米国(US) ⑲ 103,995

⑳ 発 明 者 ジョン・ビンセント・ アメリカ合衆国ニュージャージー州(08066) ポールスボ
パーラーデノ ーロ。リンカンアベニュー436

㉑ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケツト
ン・ド・ネモアース・ ストリート 1007
アンド・コンパニー

㉒ 代 理 人 弁理士 高木 千嘉 外2名

明 細 書

1 発明の名称 多層印刷回路板構成体

2 特許請求の範囲

1) 炭素の絶縁性層を貫いて、一連の電気伝導性層に対して電気的結合をさせる伝導性の貫通孔をもつ、多層印刷回路板を作るための方法において、次の工程

(a) 誘電性層支持体の表面上に、少なくとも4ミクロンの厚みをもつ、電気伝導性の銅回路を形成させ;

(b) この銅回路上に(i)銅回路表面を酸化銅に変換させるか、または(ii)銅回路に対し銅または銅より卑な多価金属を付与し、この付与中またはその後、付与された金属がその表面上で酸化物、水酸化物またはこれらの組合せに変化させられることにより、回路上に銅または銅より卑な多価金属の酸化物、

水酸化物またはこれらの組合せを形成させ、ただし(i)または(ii)を通じ酸化物、水酸化物またはこれらの組合せの層の厚みは1.5ミクロンより大きくないものであり;

(c) 工程(b)において形成された酸化物、水酸化物またはこれらの組合せの表面上に、または部分硬化された熱硬化性ポリマー組成物からなる絶縁性層の上に、接着性オルガノシラン塗膜を形成させ;

(d) 工程(b)、(c)および(e)をくり返し;

(e) 工程(b)、(c)、(d)および(f)により形成された各材料を、単一の物体となるように接合させ、これによりオルガノシラン塗膜は酸化物、水酸化物または組合せの層と絶縁性層との間に存在し、接合を通じて部分硬化された絶縁性層は硬化され;

(f) 工程(e)で形成された物体構成体を貫通す

る多数の孔を形成させ;

- (d) 多層印刷回路板を構成させるため、この貫通孔の反対側の開口部から、電気伝導性の径路を形成するように、貫通孔の壁部を金属化させる、ただしこの多層印刷回路板は、275~300°F(135~149℃)で2時間の加熱前処理をした後では、550°F(288℃)で10秒間の熱ストレスにさらした際にも剥離しないものとする、

からなる多層印刷回路板の形成方法。

- 2) 複数の絶縁性層を貫いて、一連の電気伝導性層に対して電気的結合をさせる、伝導性の貫通孔をもつ多層印刷回路板であつて、これは

- (a) 誘電体の層;
(b) 少なくとも4ミクロンの厚みをもつ銅の電気回路;

- (j) 硬化された熱硬化性ポリマー組成物からなる絶縁性の層;

からなるものであり、ただしこの多層印刷回路板は、275~300°F(135~149℃)で2時間の加熱前処理をした後では、550°F(288℃)で10秒間の熱ストレスにさらした際にも剥離しないものである多層印刷回路板。

- 3) 複数の絶縁性層を貫いて、一連の電気伝導性層に対して電気的結合をさせる、伝導性の貫通孔をもつ多層印刷回路板であつて、これは

- (a) 誘電体の層;
(b) 少なくとも4ミクロンの厚みをもつ銅の電気回路;

- (c) 15ミクロンより大きくない厚みをもつ銅の酸化物、水酸化物、またはこれらの組合せの層、または銅より卑な多価金属の層で、

- (c) 15ミクロンより大きくない厚みをもつ銅の酸化物、水酸化物、またはこれらの組合せの層、または銅より卑な多価金属の層で、これは(b)の銅の上または銅より卑な多価金属の上を覆うものであり;

- (d) オルガノシランの層;
(e) 硬化された熱硬化性ポリマー組成物からなる絶縁性の層;

- (f) 誘電体の層;
(g) 少なくとも4ミクロンの厚みをもつ銅の電気回路;

- (h) 15ミクロンより大きくない厚みをもつ銅の酸化物、水酸化物、またはこれらの組合せの層、または銅より卑な多価金属の層で、これは(h)の銅の上または銅より卑な多価金属の上を覆うものであり;

- (i) オルガノシランの層;

これは(h)の銅の上または銅より卑な多価金属の上を覆うものであり;

- (d) オルガノシランの層;
(e) 硬化された熱硬化性ポリマー組成物からなる絶縁性の層;

- (f) オルガノシランの層;
(g) 15ミクロンより大きくない厚みをもつ銅の酸化物、水酸化物、またはこれらの組合せの層、または銅より卑な多価金属の層で、これは(g)の銅の上または銅より卑な多価金属の上を覆うものであり;

- (h) 少なくとも4ミクロンの厚みをもつ銅の電気回路;

- (i) 誘電体の層;

からなるものであり、ただしこの多層印刷回路板は、275~300°F(135~149℃)で2時間の加熱前処理をした後では、550°F(288℃)

で10秒間の熱ストレスにさらした際にも剥離しないものである多層印刷回路板。

4) 複数の絶縁性層を貫いて、一連の電気伝導性層に対して電気的結合をさせる、伝導性の貫通孔をもつ多層印刷回路板であつて、これは

(a) 誘電体の層；

(b) 少なくとも4ミクロンの厚みをもつ銅の電気回路；

(c) 15ミクロンより大きくない厚みをもつ銅の酸化物、水酸化物、またはこれらの組合せの層、または銅より卑な多価金属の層で、これは(d)の銅の上または銅より卑な多価金属の上を覆うものであり；

(d) オルガノシランの層；

(e) 硬化された熱硬化性ポリマー組成物からなる絶縁性の層；

本発明は多層印刷回路板の形成法と、これにより作られた品物に関するものである。

多層印刷回路板は、イメージ化された伝導性の層、例えば銅を含むようなものを多層のサンドイッチ状に、部分硬化したB-級の樹脂、つまりプリプレグのような誘電体の層の間にはさみ込み、ついでこれに熱と圧力とを加えて互に接合することにより普通作られている。スムーズな銅の表面をもつ伝導性層はプリプレグとよく接合しないので、誘電体に対する良好な接合を得るために粗い銅表面が用いられている。そこで多層印刷回路板の業界の一部では、良好な接合を確保するために、機械的な粗面化処理工程が用いられている。しかしながら、回路パターンが機械になるにつれ、この表面処理の過程で、伝導性図形の物理的損傷の危険が増大する。

伝導性層と誘電体との間の接合を改良するた

(f) 少なくとも4ミクロンの厚みをもつ銅の電気回路；

(g) 15ミクロンより大きくない厚みをもつ銅の酸化物、水酸化物、またはこれらの組合せの層、または銅より卑な多価金属の層で、これは(h)の銅の上または銅より卑な多価金属の上を覆うものであり；

(h) オルガノシランの層；

(i) 硬化された熱硬化性ポリマー組成物からなる絶縁性の層；

からなるものであり、ただしこの多層印刷回路板は、275~300°F(135~149°C)で2時間の加熱前処理をした後では、550°F(288°C)で10秒間の熱ストレスにさらした際にも剥離しないものである多層印刷回路板。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の背景〕

めに、業界で採用されたもう1つの方法は、界面間の良好な接合を確保するためメッキ層で広く実用化されている、各種の銅表面の酸化処理である。

誘電体と粗い銅面との機械的結合に、主として頼っているすべての方法に共通の欠点は、ポリイミドプリプレグのふち部分の接合強度と、銅と誘電体の熱膨張係数の相違から生ずるストレスを吸収するための、接合界面の柔軟性がないうことで、これは熱的ショック故障を生じさせる。

多層板において誘電体層に対する伝導性層の接合を改良するこの他の技術は米国特許第3,534,546号、同様に欧州特許出願第2,145,311号(その対応米国特許出願第770,842号)および米国特許第4,657,632号中で説明されており、これらは接合に先立つて伝導性層上にすずを沈

着させるものである。これらの技術は銅の表面に比べて改良された接合強度を与え、酸化銅よりも機械的損傷を受けることの小さい表面が得られ、そして酸化銅処理よりも腐食性の少ない環境中での外温の処理だけを要するのであるが、得られる接合強度はエポキシプリブレグ上の酸化銅相当程度のもと思われる、またポリイミドプリブレグ上のブラウン酸化物より劣るものと思われる。接合強度はまた酸化物の接合の場合のように、高温で時間とともに劣化する。これに加え、ソルダショックの後の剥離がしばしば認められる。

多層回路板の製造工程中の1ステップで、銅を被着したラミネート上のブラウン酸化物層の開示の例が、米国特許第4,512,818号中で説明されている。これらの方法の主な欠点はポリイミドプリブレグ上のふちの接合強度、腐食性と

に沈着させたシランが、ふちの接合強度の増加をもたらすと報じられている。

同じように、米国特許第3,508,983号は印刷回路板の製造に際し、ポリエステル基体に銅を接合するために、ガンマ-アミノプロピルトリエトキシシランを用いることを述べている。この特許では良好な接合とするために、シラン処理に先立つて酸化銅を除去すべき点を強調している。

本発明にもつとも関係のある先行物は米国特許第4,499,152号で、これは高解像性印刷回路パターンを利用する金属ラミネートの生成を述べている。このラミネートは好ましくはガラス繊維強化樹脂結合基体、基体の大部分の表面を覆い結合しているカップリング剤の層、およびこのカップリング剤の層に隣接するごく薄い銅の層を含み、そしてこの銅の層とカップリン

高温度の処理、表面塗膜の機械的損傷の受け易さ、貫通孔清浄用の作用性薬品(酸性、還元性)により、接合酸化物層が除去されることに起因する「ピンクリング」といわれている貫通孔周辺の部分的剥離、および高温で時間とともに接合強度の劣化することなどにあると考えられる。

酸化物処理の各種欠点をしに、プリブレグと改良された接合をするのに特に適した伝導性層配置の形成が、1987年6月2~5日東京で開催された第4回印刷回路世界会議(WCIV)において最近討論された。アカホシ氏他(WCIV-9)は接合に先立つて除去され、酸化物面に匹敵する粗さと接合性能とをもつ銅面を残留させる表面酸化物の形成を説明した。ナカソ氏(WCIV-10)はより良い接合のために、伝導性層上に無電解銅の沈着を形成させることにより、粗い伝導性層面の形成を説明している。この清浄な金属銅面上

グ剤の層との間に分散された複合結合層とを含んでいる。開示されたカップリング剤にはオルガノシラン類が含まれている。

[発明の要点]

本発明は複数の絶縁性および誘電性の層を貫いて、一連の電気伝導性層に対して電気的結合をさせる伝導性の貫通孔をもつ、多層印刷回路板を作るための方法とこれにより作られる物品とに関し、この方法は次の工程

- (a) 誘電性層支持体の表面上に、少なくとも4ミクロンの厚みをもつ、電気伝導性の銅回路を形成させ;
- (b) この銅回路上に(1)銅回路表面を酸化銅に変換させるか、または(2)銅回路に対し銅または銅より卑な多価金属を付与し、この付与中またはその後に、付与された金属がその表面上で酸化物、水酸化物またはこれらの組合せに

変化させられることにより、回路上に銅または銅より卑な多価金属の酸化物、水酸化物またはこれらの組合せを形成させ、ただし(i)または(ii)を通じ酸化物、水酸化物またはこれらの組合せの層の厚みは1.5ミクロンより大きくないものであり；

- (a) 工程(b)において形成された酸化物、水酸化物またはこれらの組合せの表面上に、または部分硬化された熱硬化性ポリマー組成物からなる絶縁性層の上に、接着性オルガノシラン塗膜を形成させ；
- (d) 工程(c)、(b)および(a)をくり返し；
- (e) 工程(c)、(b)、(a)および(d)により形成された各材料を、単一の物体となるように接合させ、これによりオルガノシラン塗膜は酸化物、水酸化物または組合せの層と絶縁性層との間に存在し、接合を通じて部分硬化された絶縁性

と、中間層を介して絶縁性層に接着された誘電体の交互的な層を有している。回路板はこの板全体の厚みを通じて電気的の経路を形成する伝導性の貫通孔を有している。

多層回路板の構成においては、数ダースの伝導性および非伝導性の層を用いることができる。また、多層回路板の構成のためにドリルの孔あけが必要であり、そして孔をとりまくごく近い区域で層の剥離により故障が生じる。もし1つの層に故障がありまたは剥離が生じているならば、一般的に回路板全体をスクラップとしなければならない。そこで、印刷回路板形成の各工程において高品質であることが、商業的生産に際して重要である。

本発明の技術により各種の製品を作ることができる。例示的に、ある製品は次の順序で各層を含んでいる、誘電体層、銅より卑な多価金属

層は硬化され；

- (f) 工程(a)で形成された接合物体を貫通する多数の孔を形成させ；
- (g) 多層の印刷回路板を構成させるため、この貫通孔の反対側の開口部から、電気伝導性の経路を形成するように、貫通孔の壁部を金属化させる、ただしこの多層印刷回路板は、275~300°F(135~149℃)で2時間の加熱前処理をした後では、550°F(288℃)で10秒間の熱ストレスにさらした際にも剥離しない

ことから構成されている。

〔発明の具体的説明〕

本発明は多層印刷回路板の形成方法に関するものである。この回路板は銅の回路を保持する(伝導性の接地板としての役をする銅のシートのような他の層が介在することもある)誘電体

の層を有しまたは有しない銅の回路、下地の金属の酸化物、水酸化物またはこれらの組合せ、オルガノシラン層、絶縁性層、第2の誘電体層、銅より卑な多価金属の層を有しまたは有しない銅の回路、下地の金属の酸化物、水酸化物またはこれらの組合せ、オルガノシランと第2の絶縁性層。上記の製品において(第1)絶縁性層は第2の誘電体層に直接または接着剤層を介して(かかる接着剤は、例えば高温エポキシとして業界で知られている)接触することができる。

別の製品においては、他のすべての層は同じ順序を有しているが、第2の誘電体層の存在は不要である。さらに別の本発明の実例では、反対側の面にも銅の回路をもつ誘電体層を存在させることもできる。この後、この反対側の面には場合によつては銅より卑な多価金属の層、下地の金属の酸化物、水酸化物またはこれらの組

合せの層、オルガノシランおよび絶縁性層等の各種の層が適用される。

多層回路板または互に接合された層を含むその部分に対し、効果的な接合が中間層により、または中間層なしに形成されたかどうかを測定するための慣用的なテストは、接合強度を測ることである。層を引き離すために必要な力は、インストロン試験装置で測定することができる。しかしながら、多層板が商業的な用途での処理中に受けるような、条件によつて障害を生ずることがあるため、ある場合には接合強度だけでは、正確な試験法として十分でないことが認められた。熱的ストレスによる剥離が高温で発生するかどうかという、本発明の方法に有用な試験法はMIL-P-55110-D中で述べられている。実際の使用に際して、多層板の外表面は通常とけたはんだにさらされる。内部の層は、はんだ

秒間よりも60秒の時間を用いることである。

試験法のためのもう1つの方式で、この最終的多層回路板はMIL-P-55110-Dのすべての応用可能な試験法に適合した。

この試験法がなぜ商業的な用途に応用し得るかという理由は、多層構成に際して用いられる材料の多様性によるものである。伝導性回路の形成においてえられる金属は銅であるけれども、誘電体および絶縁性層の材料（これは同じ材料であることができ、このテキストで用いられている誘電体は回路に形成された銅シートのための初めの支持体を意味し、同時に絶縁性層はこの回路が中間的の層を介して接合されるための別の層を意味している）はまったく相違するものとすることができる。好ましい材料はエポキシおよびポリイミドである。

本発明の出発材料の1つは誘電体層で、この

にさらされることはないが、これらも高い温度を受ける。そこで、多層板が一般に慣用されている商業上の適用に使えるかどうかに関連する、広範な商業上の利用についての実用的な試験法は、MIL-P-55110-Dに規定されているいくつかの試験法である。

MIL-P-55110-D中の試験法の1つは、275〜300°F(135〜149℃)で2時間の前処理加熱の後で、550°F(288℃)で10秒間の熱的ストレスを要求している。試料、つまり製品は板のひび割れ、板と導体との分離、ブリスタまたは剥離などについて目視でチェックされる。最大の大きさが0.003インチ(0.08mm)またはこれ以下のラミネートの空隙は、もし導体のスペースが、横方向にも垂直方向にも誘電体の最小スペース以下に減少しないのならば許容される。さらに正確な試験のために好ましい方式は、10

面の一方または両方に銅が被着されている。この銅層は少なくとも4ミクロン、さらに好ましくは32ミクロンの厚みをもち、伝導性回路を形成するために用いられる。このような回路を作るために、感光性レジストフィルムの写真イメージ法により、後で銅の未被覆区域をエッチングする、良く知られた周知の技術を利用することができる。適当な技術の例は米国特許第3,469,982号中に説明されている。誘電体層の組成はそれが電気絶縁体として機能するならば特にクリティカルではない。有用な支持体材料は米国特許第4,492,152号中で述べられている、ガラス繊維で強化されたエポキシのようなものである。好ましくは、プリプレグまたは「B」級樹脂として業界で知られている、部分硬化された熱硬化性ポリマー組成物が用いられる。このようなポリマー組成物は引き続き接合工程に

おいても加えられる。

伝導性回路が形成された後、酸化物、水酸化物またはこれらの組合せのうすい外部層を形成する必要がある。この層は1.5ミクロンより大きくない、さらに好ましくは1.0ミクロンより大きくない厚みをもち、銅回路の酸化により直接的に形成される。良く知られている、いわゆる「ブラウン」または「ブラック」酸化物膜を作るために用いられている各技術を利用することができる。しかしながら、ピンクリングとして知られている現象による多くの問題があり、これにより酸化物が溶解されるか、またはその後必要とされる処理工程により酸化物は少なくとも一部破壊される。このピンクリング効果を解決するためかなりの研究努力が払われた。酸化物膜の形成に際して腐食性の薬品が用いられ、これは特別な取扱の必要な粗製薬品の使用

でうすくできるから、空気酸化を用いることができる。この場合、酸化物/水酸化物は室温で放置して形成させることができ、ここで銅の表面は周囲の酸素と水蒸気とに反応する。酸化物/水酸化物を形成させる他の方法は、酸化性の水性浴にさらすかその中に浸漬することなどがある。

酸化物、水酸化物または組合せに対し、または業界でプリpregまたは「B」硬樹脂として知られている、部分的に硬化された熱硬化性ポリマー組成物に対してのいずれかに、オルガノシランが塗膜として付与される。誘電体層と同じ構成材料をこの層のために用いることができ、各層を互により容易に区別するためにこれは絶縁層と名付けられた。本発明で用いるシランに戻つて、このシランは酸化物、水酸化物またはこれらの組合せを部分硬化された絶縁性層に接

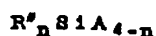
による色々の問題を生ずる。しかしながら、このような酸化物が用いられることは本発明の目的の範囲内である。もし銅以外の金属が用いられるならば、酸化物の層は極めてうすく、例えば0.1ミクロンまたはそれ以下にでき、約1または2オングストロームとすることができる。

好ましい具体例において、伝導性層は銅よりも卑な多価金属から形成される（銅もまた用いることができる）。以下でさらに詳しく述べるように、好ましい皮膜付与技術は浸漬により金属層を作るのである。金属層の厚みは限界的なものではなく、例えば0.15~0.25ミクロンとすることができる。金属の付与中、およびその後酸化物、水酸化物またはこれらの組合せのうすい皮膜が形成される。この皮膜は銅の場合好ましくは、1.5ミクロンより大きくなく、またある場合厚みがわずかに単分子層のように極め

合させ、そして十分に硬化した絶縁性層に変換させる接着性中間層を形成する必要がある。シランはここで定義された熱ストレス試験での剥離を予防するために機能する必要がある。十分に硬化された絶縁性層をもつ、多層回路板の好ましいモードにおいてはMIL-P-55110Dのすべての規格に合致する。

オルガノシランに戻つて、これはシランのシランール(Si-OH)-グループと水素橋架け結合を形成し、そして/または縮合反応において共有金属結合-O-Siを形成すると考えられる。シランは官能性の有機置換基を通じて、ファンデルワールス力の相互作用、強い極性力/水素橋架けの相互作用、または誘電体樹脂との共有結合の形成などを与えることで、隣接する各層に相互作用すると考えられる。

官能性の有機置換基を含むオルガノシランは



の一般式をもつ化合物であり、ここで各 R^p は互に独立してヒドロキシ基または加水分解し得る基、各 A は互に独立して C_{1-10} のアルキル基またはアミノ、カルボニル、カルボキシ、イソシアノ、アゾ、ジアゾ、チオ、チア、ジチア、イソチオシアノ、オキソ、オキサ、ハロ、エステル、スルフィドリル、イミド、アミド、スルホアミドなどからなる群より選ばれた少なくとも1つにより官能化された飽和、不飽和または芳香族炭化水素残基、そして n は1、2または3である。

オルガノシランの特に好ましいクラスのもはここで：

R^p は $-OR_1$ で R_1 は $-H$ 、 $-CO-R_2$ 、 $-SO_2-R_2$ で

R_2 は C_{1-5} アルキルまたは置換 C_{1-5} アルキル；

より付与することができる。

欧州特許第214531号およびその対応の米国特許出願第770,842号、ならびに米国特許第4,657,632号中で開示されている浸漬金属塗布は銅回路に対する初期の接合のために本発明において有用である。これらの刊行物はここに参考としてあげておく。しかしながら、電気伝導性層の銅表面と誘電体材料との間の直接的接合を形成するために、この浸漬金属塗布は特に熱ストレスによる割離を生ずるため不十分であると考えられる。オルガノシランはこの接合強度を増加する能力をもっている。好ましい塗布組成物はチオ尿素化合物、金属塩、還元剤、酸および尿素化合物などを含んでいる。これらの公知刊行物の記載によれば尿素化合物が必要なのである。しかしながら、オルガノシラン層では尿素化合物は必要ではない。そこで、前記刊行

$-O-C_6H_{2a+1}$ ここで a は1~12の整数；

$-O-C_6H_{2b}-R_3$ ここで b は1~12の整数、

R_3 は $-H$ 、 $-OH$ 、 $-CO-R_4$ ここで R_4 は C_{1-5} のアルキルまたは置換 C_{1-5} アルキル；

$-Cl$ または $-Br$ ；

A は $-R-R'$ ；

R は $-CH=CH-$ 、 $-C_xH_{2x}-$ ここで x は0または1~5の整数；そして

R' は C_{1-5} のアルキルまたは x が1~5の整数のときは $-H$ ；ウレイド、アミノ、ヒドロキシ、メルカプト、カルボキシおよびカルボキシレートエステルから本質的になる極性末端基、またはエポキシ末端基。

本発明の実施に際して、オルガノシランは金属水酸化物/酸化物面または絶縁性層面に対して、液体または溶液として通常の手段、例えばディッピング、スプレー、ブラシ、浸漬などに

物に施して、いつも尿素化合物が存在しているという条件を除外できることが本発明の目的なのである。それ故にこれらの刊行物に述べられたと同じ処方を、尿素化合物を除いて使用することができる。好ましい具体例では尿素が存在する。

好ましい具体的な組成においては、チオ尿素、金属塩、還元剤、酸および尿素化合物が用いられるので、これらの刊行物の関係する説明をここに再録する。これら刊行物に関連して好ましい金属塩はすずを含むIV B族の金属、VIII族の金属、IB族の金属、II B族の金属およびIII A族の金属をもとにした塩類の群から選ばれ、好ましい金属はすずである。

すずの塩は好ましく第一すず塩が含まれる。無機(鉱)酸の第一すず塩または有機酸第一すず塩(例えば酢酸第一すず、酢酸第一すずその

他)を用いることもできるが、すす塩は硫酸、リン酸およびハロゲン酸のような鉱酸、とくに硫酸またはスルファミン酸のようなイオウ酸の第一すす塩からなるものである。すす酸ナトリウムまたはカリウムのようなすす酸のアルカリ金属塩および公知のその等価体を用いることもできる。1実施例において、すす塩としては硫酸第一すす、スルファミン酸第一すすおよび酢酸第一すすが用いられた。すすと鉛の皮膜が沈着されるとき鉛塩としては酢酸鉛が用いられる。

用いられる酸は有機酸またはイオウ、リンまたはハロゲンをベースとした無機(鉱)酸とすることができ、硫酸またはスルファミン酸のようなイオウをベースとする鉱酸が好ましい。使用することのできる有機酸は、ギ酸、酢酸、リンゴ酸、マレイン酸その他のような、約6個までの炭素原子をもつモノカルボン酸またはジカ

エチレンビス(ヒドロキシフェニルグリシン)などが含まれる。用いることのできるヒドロキシカルボン酸には酒石酸、クエン酸、グルコン酸、および5-スルホサリチル酸などが含まれる。

使用することのできる各種の還元剤は業界で良く知られており、一般的に約10個までの炭素原子をもつ飽和または不飽和、脂肪族または芳香族の有機アルデヒドが含まれる。約6個までの炭素原子をもつ低級アルキルアルデヒド、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドその他をこの関係で用いることができる。特に好ましいアルデヒドにはグリセルアルデヒド；エリトロース；トレオース；アラビノースおよびこれらの各種位置異性体のようなヒドロキシ脂肪族アルデヒド、およびグルコースとこれらの各

ルボン酸が含まれる。

もしハロゲン酸またはハロゲン塩を用いないことができるならそれが好ましく、というのは金属皮膜沈着物中にハロゲン残留物ができ、これらの塩は金属の電気的性質を妨害し、そして皮膜中で腐食性物質として作用する。

使用することのできるキレート剤には、一般に各種のキレート剤が含まれ特定の化合物はカーク-オスマー氏編、Encyclopedia of Chemical Technology、第3版、第5巻、第339~368頁に述べられ、これは参考としてここに記載される。特に好ましいキレート剤にはアミノカルボン酸とヒドロキシカルボン酸が含まれる。この関係で用いることのできる特定のアミノカルボン酸にはエチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ニトリロ三酢酸、N-ジヒドロキシエチルグリシン、および

種位置異性体などが含まれる。グルコースは金属塩がさらに高い酸化状態に酸化される、例えば $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ となるのを防止するように作用するのが認められたが、キレート剤もまたこれらの理由のため特に有用である。

使用することのできる表面活性剤はカーク-オスマー氏編、Encyclopedia of Chemical Technology、第3版、第22巻、第332~387頁中に表示されているような、非イオン性、陰イオン性、陽イオン性または両性表面活性剤のいかなるものも含まれる。非イオン性表面活性剤が特に好ましい。

浸漬金属塗布法はすす以外の金属塩化物/水酸化物層に用いることができる。ニッケル、銅および鉛は多価金属であり、これは銅よりもさらに貴ではなく同じ部類に入る。一方金は銅よりも貴であり本発明の枠外である。

加水分解されたシランが付与される、金属酸化物/水酸化物層の表面積は、得られる接合強度における1つの因子である。斜表面を酸化銅に酸化することによつて作られたような表面積は、ついで酸化物が加水分解され、そして浸漬法によりすず酸化物に変換されて最高の表面積を与え、これはシラン処理をした後でポリイミドに接合したとき、もつとも高い接合強度を与えた。

シランの好ましいものはアミノアルキルシラン、ウレイドアルキルシランエステルおよびエポキシアルキルシランエステルが含まれる。さらに特定の実例は以下の実施例3中で示される。

本発明に従い、誘電体層に対して絶縁性層によつて一般的に支持された金属層を接合したものはソルダフロート試験に耐えることができる。

ラミネーションプレス中で圧力と熱とを加えることにより、多層構造の各種の層を接合した後で、典型的に複数のドリルヘッドと空気ベアリングとを備えた数値制御ドリル装置を用いて、多層体を貫いて複数の孔(電気的接続用の)が

あけられる。このようなドリル作業は、G.レオニダ氏著、Handbook of Printed Circuit Design, Manufacture, Components and Assembly (第4、3、2章、第254頁)、Electrochemical 出版、1981年およびC. F. コーンブ氏編、Printed Circuits Handbook (第5、8~5.12章)、マグローヒル社、第2版、などの中で述べられている。

孔の形成と孔を伝導性とするための良く知られた技術、例えばN. S. アインフルソン氏編、Printed Circuit Technology、第7章、などを用いることができる。

本発明をさらに明確とするために、以下に実施例を示す。これらの実施例において、すべての部とパーセントとは重量によるものであり、また温度は特記しないかぎりセ氏(°C)で表わす。実施例では、回路を形成するための処理をするよりも、シートとして銅の薄片を使用した。銅シートの使用は試験測定においてより良い再現性を示すと考えられる。また、実施例において同様に試験結果のより大きな再現性を与えると考えて、孔あけは採用されなかつた。

実施例 1

厚み1.4ミル(0.036mm)の銅薄片を化学的に洗浄とし、すず組成物の浸漬とシランカップリング剤、ガンマーウレイドプロピルトリエトキシシランとにより処理し、そしてシランカップリング剤なしですず組成物(以下で説明)浸漬と市販のブラウン酸化物について評価した。

処理の溶液、温度および時間は以下の通りで

ある；

工程	溶 液	温 度	時 間
1	熱浸漬洗浄浴 (Electrochemical社402)	49°C	4分
2	流水洗浄	20°C	3分
3	静水洗浄		3分
4	過硫酸ナトリウムエツチ浴 (3分間当り50マイクロインチ)	38°C	3分
5	水で洗浄		
6	10容積% H ₂ SO ₄	20°C	1分

7	脱イオン水洗浄	20°C	1分
8	すず組成物浸漬	20°C	1分
9	流水洗浄	20°C	1分
10	静水洗浄		1分
11	タービン乾燥		7分

工程8でのすず組成物は以下の組成の溶液Aと溶液Bとを混合することにより作った。

溶液 A

脱イオン水	200ml
濃 H ₂ SO ₄	100ml
ハイポリン酸(50%)	40ml
硫酸第一すず	20g
脱イオン水を加えて	0.5ℓ とする。

溶液 B

チオ尿素	60g
尿 素	40g
脱イオン水を加えて	0.5ℓ とする。

Union Carbide 社の A-1160、ガンマ-ウレイドプロピルトリエトキシシランカップリング剤（メタノール中有効成分50%）の0.5%溶液の6ガロン（22.7ℓ）を、はじめに約5ガロン（18.9ℓ）の脱イオン水のpHを希硫酸で約3.5に調整することにより作つた。シランカップリング剤126gを攪拌しつつ加えた。溶液はシランをシラントリオールに完全に加水分解させるために、約15分間放置した。

すず組成物浸漬で処理した銅の試料は、約15秒間シラン溶液中に浸しそしてとり出した。過剰の液を切り、試料は105～110℃にセットしたタービン乾燥機で7分間乾燥した。すず組成物浸漬処理した銅試料でシラン処理をしないものも作つた。これらの試料はコントロールとして用いられた。またコントロールとして用いたのは銅薄片試料（化学的に清浄とした）で、そ

9 静水洗浄（温水） 3分

10 タービン乾燥 7分

若干の酸化物処理銅試料をシラン液で処理し、この処理後105～110℃で7分間加熱エアタービン乾燥した。

ラミネートはすべての処理および未処理の銅薄片試料を、250～270°F（121～132℃）で1時間ずつ加熱することにより作つた。これは実際のラミネートで多層板を調製する前に受けるであろう条件と似たものだと考えられる。この高めの温度と時間は、多層板の製造過程中に剥離をひき起す湿気の除去を確実とする。

この加熱処理された薄片試料は、ついで「B」級のエポキシまたはポリイミド樹脂の層と接触して置かれ、接合をするために処理された。

エポキシ

多層プリプレグ型1080または2116 4枚重

のうちのあるものはシラン液で処理された。コントロールに追加したのは、多層板の工業標準のブラウン酸化物処理を施した銅である。酸化物により処理されたものは以下のように処理した：

酸化物処理サイクル

工程	溶 液	温 度	時 間
1	熱浸漬清浄浴 (Electrochemical社402)	49℃	4分
2	流水洗浄	20℃	3分
3	静水洗浄	38℃	3分
4	過硫酸ナトリウムエッチ浴 (3分間当り50マイクロインチ)	20℃	3分
5	静水洗浄		
6	1%水酸化ナトリウム浴	20℃	2分
7	ブラウン酸化物 (Electrochemical社499)	74℃	6分
8	流水洗浄	20℃	3分

ね使用

1080 軽く織つたガラス繊維布をもち、約65 ± 5%の樹脂を含む、

2116 厚く織つたガラス繊維布をもち、約55 ± 5%の樹脂を含む、

ラミネーションの条件

液圧プレスを350°F ± 5°F（176.6℃ ± 2.8℃）に予熱した。できるだけ速かに装填して中央に包み、ついでプラテンを閉じ直ちに300 psi（21.1 kg/cm²）の圧力をかけた。約60分間十分な圧力のもとに硬化させた。十分な圧力の下に150°F（65.5℃）またはこれ以下に冷却し、プレスからとり出し室温までに冷却させた。

ポリイミド

「B」級またはプリプレグ型1080または2116

2シートを使用

1080 軽く織つたガラス繊維布をもち、約

60±5%の樹脂を含む、

2116 厚く織ったガラス繊維布をもち、約

47±5%の樹脂を含む、

ラミネーションの条件

350°F (176.6℃) としてプレス中に試料を入れた。直ちに370 psi (26.0 kg/cm²) の圧力を付与し、3時間この温度と圧力を維持し、ついで温度を430°F (221℃) に高め、370 psi (26.0 kg/cm²) で4時間維持した。370 psi (26.0 kg/cm²) に保つたまま1時間かけて250°F (121℃) まで冷却した。圧力をかけずに室温にまで冷却させた。

エポキシとポリイミドラミネートの両試料は、処理し、剥離または接合強度測定のために1/4インチ (6.4 mm) 巾のストリップを得た。

K	銅薄片、無処理+1080ポリイミド	読みとり不能
L	銅薄片+A-1160シラン+1080ポリイミド	"
M	銅薄片+すず浸漬処理+1080ポリイミド	"
N	銅薄片+すず浸漬処理+A-1160シラン処理+1180ポリイミド	2.0
O	ブラウン酸化物+1080ポリイミド	1.2
P	ブラウン酸化物+A-1160シラン処理+1080ポリイミド	2.8
Q	すず浸漬処理銅+2116ポリイミド	0
R	すず浸漬処理銅+A-1160シラン処理+2116ポリイミド	3.2
S	ブラウン酸化物+2116ポリイミド	0.8
T	ブラウン酸化物+A-1160シラン処理+2116ポリイミド	2.4

以下の実施例のための注：

(1) 以下の実施例において「すず浸漬」なる語は実施例1のすず組成物浸漬を表わすために用いられる。

結果

記号	組 成	接合強度 (ポンド/インチ)
A	銅薄片、無処理+1080エポキシ	1.6
B	銅薄片、A-1160シラン処理+1080エポキシ	1.6
C	銅薄片、すず浸漬処理+1080エポキシ	4.0
D	銅薄片、すず浸漬処理+A-1160処理+1080エポキシ	7.6
E	ブラウン酸化物+1080エポキシ	4.4
F	ブラウン酸化物+A-1160シラン+1080エポキシ	7.2
G	銅薄片、すず浸漬処理+2116エポキシ	3.6
H	銅薄片、すず浸漬処理+A-1160シラン処理+2116エポキシ	7.2
I	ブラウン酸化物+2116エポキシ	5.2
J	ブラウン酸化物+A-1160シラン+2116エポキシ	5.6

(2) 接合または剥離強度の測定は、インストロン引張試験機 (Instron Engineering 社製) TT-B 型を2インチ (5.08 cm) /分のクロスヘッド速度で測定された。インストロン機は70°F ± 5°F (21℃ ± 2.77℃) で相対湿度50% ± 10% に調節された環境中におかれた。試料の巾は実施例中に示されている。

実施例 2

6層の多層体4セットが調製された。

セット	条 件
0	Electrochemical社499ブラウン酸化物処理された銅薄片
1	Electrochemical社499ブラウン酸化物処理された銅薄片が、さらにA-1160シランカップリング0.5%液で処理される
2	すず組成物の浸漬処理された銅薄片が、さらにA-1160シランカップリング剤0.5%液で処理される
3	すず組成物の浸漬処理された銅薄片で、シラン処理なし

すず組成物の浸漬処理を施されたものを以下
のように処理した：

処理サイクル			
工程	溶 液	温 度	時 間
1	熱浸漬洗浄浴 (Electrochemical社402)	49℃	4分
2	流水洗浄	20℃	3分
3	水で洗浄	38℃	3分
4	過硫酸ナトリウムエッチ浴 (3分間当り50マイクロインチ)	20℃	3分
5	静水洗浄		
6	10容積% H_2SO_4	20℃	1分
7	脱イオン水洗浄	20℃	1分
8	実施例1のすず組成物	20℃	1分
9	流水洗浄	20℃	1分
10	静水洗浄		1分
11	タービン乾燥		7分

シランカップリング剤の0.5%溶液中で処理された。このカップリング剤溶液は、酢酸で脱イオン水のpHを3.5～4.5に調整することにより作られた。カップリング剤をついで加えて攪拌し、少なくとも15分間加水分解のため放置した。試験用パネルはこのシラン液中に約1分間浸漬し、とり出した後タービン乾燥により約7分間乾燥した。

シラン処理も未処理も、すべてのセットの試料は260°F(126.6℃)で1時間水平にして焼成され、多層タイプの1080エポキシプリプレグのラミネーションが続けられる。

各試料はついで実施例1に従って多層工程を通じて処理された。パターンが形成された後、レジストは除かれパネルはエッチングされる。水平および垂直断面が作られ試験された。

セット0と1とは0.006～0.010インチ(0.15

酸化物処理サイクル

工程	溶 液	温 度	時 間
1	熱浸漬洗浄浴 (Electrochemical社402)	49℃	4分
2	流水洗浄	20℃	3分
3	静水洗浄	38℃	3分
4	過硫酸ナトリウムエッチ浴 (3分間当り50マイクロインチ)	20℃	3分
5	水で洗浄	20℃	3分
6	1%水酸化ナトリウム	20℃	2分
7	ブラウン酸化物 (Electrochemical社499)	74℃	6分
8	流水洗浄(実施例1のように)	20℃	3分
9	静水洗浄(温水)		3分
10	タービン乾燥		7分

銅薄片の洗浄後そして酸化物処理またはすず組成物浸漬処理後に、1つのブラウン酸化物セットと1つのすず浸漬セットとが、A-1160

～0.25mm)のピンクリングを含んでいた。シラン処理ではピンクリングを減少しなかった。セット2と3とはピンクリングの形跡は見られなかった。貫通孔のメツキ性はいずれの試料も良好であった。熱的ストレスに先立つて断面のどこにも剥離または分離の形跡はなかった。

赤外(IR)リフロー(reflow)に先立つて、各パネルを肉眼で検査して剥離は認められなかった。ついですべてのパネルは、IRリフローに先立つて300°F(148.9℃)で2時間焼成した。リフローの後で、パネル3は剥離を示し、特にメツキされた貫通孔周辺に集中していた。パネル0、1および2は剥離または分離をしなかった。

リフローに先立つて、2インチ×4インチ(5cm×10cm)の試料がすべてのパネルから切りとられ、285°F(140.5℃)で4時間焼成し

た。試料はつぎに70°F(21℃)で30秒間アークスのフューズ液中につけ、そして550°F(287.7℃)で10秒間とけたハンダに浮べた(MIL P-55110-D参照)。試料はつぎに半分にはさみで切られ、再度フューズ液に30秒間つけ、そして550°F(287.7℃)で50秒間再びとけたハンダに浮べた。ハンダ処理した各試料の外観は以下に述べられている。

セツト	550°F(287.7℃) で10秒	550°F(287.7℃) で60秒
0	剥離なし	剥離なし
1	剥離なし	剥離なし
2	剥離なし	剥離なし
3	局部的剥離 メツキ貫通孔の周辺	著しい剥離

メツキされた貫通孔の同じパターンの断面を、550°F(287.7℃)で60秒間ハンダに浮べた後の全部のパネルから採取した。No. 0、1および

2の断面は剥離を示していなかった。No. 3の断面はいくつかの個所で、すず浸漬層とエポキシプリプレグとの間で分離を示した。

実施例 3

この実施例においては、エポキシおよびポリイミドの「B」級またはプリプレグに対する、すず浸漬処理された銅の接合の接合強化剤としてのシランカップリング剤が評価された。

シランカップリング剤の溶液は、希酢酸により脱イオン水のpHを3.5~4.5にまず調整することにより作られる。ついでシランカップリング剤が、記載された濃度で撹拌しながら加えられる。溶液は使用前に約15分間加水分解させるために放置された。

約1.4ミル(0.036mm)の厚みの大きさ2インチ×6インチ(50.8mm×152.4mm)の銅薄片試料は、実施例1のすず組成物の浸漬処理に先立つ

て清浄化処理をされる。この清浄工程は以下の通りである：

1. 130°F(54.4℃)、3分間のAC-500 (デュポン製) 酸性清浄浴
2. 1分間の冷水洗浄を2回
3. 室温、2分間の過硫酸ナトリウムによるマイクロエッチ処理
4. 1分間の冷水洗浄を2回
5. 室温、1分間の10容量%硫酸浴
6. 1分間の冷水洗浄
7. 乾燥










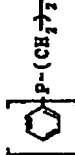
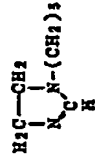
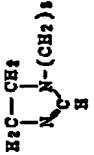




清浄化された銅試料は、ついで実施例1のすず組成物浸漬液に室温(約20℃)で60秒間浸漬され、室温で約2分間洗浄されついで乾燥した。

コントロールとして用いるために、清浄化した銅の追加的の試料が商業的に入手できるブラ

ウンおよびブラック酸化物で処理された。

McDermitt社のMACuボンド、ブラウン酸化物処理、およびShipley Chemical社のシップレイプロボンド80A、ブラック酸化物が、それぞれの製品の説明書に述べてある方法、を用いて付与された。

R-Si(X)₃の式をもつ以下のシランカップリング剤を、記載された濃度に水で希釈された後で評価した。

試料名	製 品	濃度%	Rグループ	Xグループ
23	Z-6032(D. C.)	0.2	CH ₂ =CH  CH ₂ N(CH ₂)N(CH ₂) ^H	(OC ₂ H ₅)·ED/塩
24	Z-6032(D. C.)	0.5	CH ₂ =CH  CH ₂ N(CH ₂)N(CH ₂) ^H	(OC ₂ H ₅)·ED/塩
25	Z-6030(D. C.)	0.2	 H ₂ C-C-  	(OCH ₃)
26	Z-6030(D. C.)	0.5	 H ₂ C-C-  	(OCH ₃)
27	D-6110(P. C.)	0.2	 P-(CH ₂) ₇	(OC ₂ H ₅)
28	D-6110(P. C.)	0.5	 P-(CH ₂) ₇	(OC ₂ H ₅)
29	ジイソチアザン(P. C.)	0.2	H ₂ C-CH ₂ 	(OC ₂ H ₅)
30	ジイソチアザン(P. C.)	0.5	H ₂ C-CH ₂ 	(OC ₂ H ₅)
31	T-2500-5(P. C.)	0.2	 H ₃ C-NH-CH ₂ -CONH(CH ₂) ₇	(OC ₂ H ₅)
32	T-2500-5(P. C.)	0.5	 H ₃ C-NH-CH ₂ -CONH(CH ₂) ₇	(OC ₂ H ₅)
33	A-0698(P. C.)	0.2	CH ₂ CH ₂ -  CH ₂ NH(CH ₂) ₂ NH ₂	(OCH ₃)
34	A-0698(P. C.)	0.5	CH ₂ CH ₂ -  CH ₂ NH(CH ₂) ₂ NH ₂	(OCH ₃)

試料名	製 品	濃度%	Rグループ	Xグループ
35	T-2921(P./C.)	0.2	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{R}^+-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{Cl}^- \\ \\ -(\text{CH}_2)_2- \end{array}$	(OCH ₃)
36	T-2921(P./C.)	0.5	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{R}^+-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{Cl}^- \\ \\ -(\text{CH}_2)_2- \end{array}$	(OCH ₃)
37	フロン9214 (P.C.R.)	0.25		
38	フロン5214 (P.C.R.)	0.50		
39	フロン5214 (P.C.R.)	0.75		
40	P-0111(P.C.)	0.2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}-\text{N}-\text{C}-\text{N}-(\text{CH}_2)_2- \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{H} \end{array}$	(OC ₂ H ₅)
41	P-0111(P.C.)	0.5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}-\text{N}-\text{C}-\text{N}-(\text{CH}_2)_2- \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{H} \end{array}$	(OC ₂ H ₅)

D. C. = Dow Chemical 社

U. C. = Union Carbide 社

P. C. = Petrarch System 社

P. C. R. = P. C. R. 社

清浄化された銅薄片と、実施例1のすず組成物の浸漬処理をした清浄化された銅薄片上のカップリング剤溶液の被着は、加水分解されたシラン溶液中に薄片試料を約15秒間漬け、試料を取り出し空気乾燥することにより行われた。乾燥したら試料は約105℃とした熱風オーブン中に5分間入れた。シラン処理なしのすず浸漬およびブラウンとブラック酸化物処理試料を含め、すべての試料をこの温度と時間で乾燥した。

各々の、処理された試料はついでエポキシまたはポリイミドプリプレグのいずれかと接触させ、ワパッシュプレスを用いて通常の方法でラミネートされた。

ノルプレックス BG-2×1型 エポキシプリプレグのプレス条件は：

1. プレスを350°F±5°F(176.6°±2.8℃)に予熱し、

2. できるだけ速かに装填して中央に包み、
3. プレスを閉じ500 psi(2.1 kg/cm²)の圧力をかけ、
4. 350°F(176.6℃)で60±5分間硬化させ、
5. 圧力をかけたまま150°F(65.5℃)またはこれ以下にプレスを冷却し、
6. 試料を取り出す。

ノルプレックス BG-230型 ポリイミドプリプレグのプレス条件は：

1. プレスを250°F±5°F(121.1°±2.8℃)に予熱し、
2. 装填し中央に包み、
3. 直ちに600 psi(4.22 kg/cm²)の圧力をかけ、
4. 毎分5°F(2.8℃)の割合(毎分10°F(5.6℃)より大きくなく)で425°F±5°F(218.3°±2.8℃)となるまで加熱プレスし、
5. 4時間の全硬化期間425°F(218.3℃)に保

持し、

6 圧力をかけたまま150°F(65.5℃)またはこれ以下に冷却し、ついで試料を取り出す。

全試料を1/2インチ(12.7mm)巾のストリップとし、インストロン試験機により測定法に従つて接合強度を測定した。

接合強度 (ポンド/インチ)						
試料名	製 品	シラン濃度%	ポリイミド		エポキシ	
			厚	すず液浸	厚	すず液浸
-	被膜なし	-	0.2	0.5	1.7	3.5
-	フタケン酸化物	-	1.2	-	5.7	-
-	フタケン酸化物	-	1.4	-	4.1	-
1	A-151	0.5	0.1	1.8	1.3	2.0
2	A-151	1.0	0.1	1.5	1.4	3.2
3	A-186	0.5	0.1	1.8	1.5	3.2
4	A-186	1.0	0.1	1.3	1.5	2.2
5	A-187	0.5	0.1	1.5	1.6	4.3
6	A-187	1.0	0.1	1.8	1.5	5.5
7	A-1100	0.5	0.2	1.4	0.7	4.0
8	A-1100	1.0	0.2	0.7	0.6	2.5
9	A-1102	0.5	0.1	0.8	0.8	3.3
10	A-1102	1.0	0.2	0.6	0.4	2.8
11	A-1110	0.5	0.2	1.3	1.2	4.0
12	A-1110	1.0	0.3	1.3	1.3	4.5
13	A-1120	0.5	0.4	0.4	0.9	2.0
14	A-1120	1.0	0.3	0.5	0.7	2.0
15	A-1130	0.5	0.3	1.2	0.9	2.9
16	A-1130	0.5	0.5	0.8	0.9	2.1
17	A-1160	0.5	0.1	2.5	1.2	6.0
18	A-1160	1.0	0.1	1.8	1.3	5.5
19	A-174	0.2	0.2	2.3	1.7	4.4
20	A-174	0.5	0.3	1.5	1.1	-
21	A-175	0.2	0.2	2.8	1.6	4.6
22	A-175	0.5	0.2	1.5	1.1	4.0
23	Z-6032	0.2	0.2	1.9	1.8	5.6
24	Z-6032	0.5	0.2	1.3	0.9	4.7
25	Z-6030	0.2	0.3	2.2	1.7	4.5
26	Z-6030	0.5	0.2	1.9	1.0	4.6
27	D-6110	0.2	0.2	0.4	2.0	3.0
28	D-6110	0.5	0.2	0.5	1.3	2.9
29	ダイナラン	0.2	0.3	1.6	1.9	6.3
30	ダイナラン	0.5	-	1.3	1.1	-
31	T-2500-5	0.2	0.2	1.4	2.1	4.6
32	T-2500-5	0.2	0.2	1.4	2.1	4.6
33	A-0698	0.2	-	0.8	1.1	4.2
34	A-0698	0.5	0.5	1.4	0.8	-
35	T-2921	0.2	0.2	2.5	1.4	4.3
36	T-2921	0.5	0.5	1.7	0.8	4.3
37	プロシム 9214	0.25	-	3.7	-	4.9
38	プロシム 9214	0.50	-	3.5	-	5.7
39	プロシム 9214	0.75	-	3.5	-	5.3
40	P-0111	0.2	0.4	1.2	1.7	5.5
41	P-0111	0.5	0.2	1.2	1.2	4.8

実施例 4

厚み 1.4 ミル (0.036mm) の銅薄片を化学的に清浄とし、多層接合剤として用いるためにその製造者シーユテク社 (CuTech) により提供されているすず処方 8 T. 240 (尿素を含んでいない) で浸漬処理し、そしてシランカップリング剤、ガンマ-ウレイドプロピルトリエトキシシランで処理し、シラン処理なしですず組成物浸漬をしたものと比べて評価した。

銅薄片試料をエポキシの支持用パネルにテープ止めし、処理をするために銅の約 18 インチ × 12 インチ (45.7cm × 30.5cm) の面積を露出させた。このパネルをすず浸漬処理に先立つて以下のように処理した：

1. 130°F (54.4°C)、3 分間の AC-500 (デューボン製) 酸性清浄浴
2. 1 分間の冷水洗浄を 2 回

(15.2cm × 22.9cm) の大きさの 2 枚の試料が、実施例 1 で用いた有機官能性シラン A-1160 の 0.5% 溶液に約 30 秒間浸漬した。この液は希酸で脱イオン水の pH を約 3.5 に調整したものにシランを加え、使用前に約 30 分間放置することにより作られた。各メッキ条件のものから 2 枚の試料をコントロール用とした (即ちシラン処理をしない)。コントロールとして実施例 1 のすず組成物浸漬の試料も含ませた。浸漬メッキ前の清浄化の条件は、5% の塩酸に浸けた他は CuTech 試料のままである。浸漬メッキは室温 (約 20°C) で 1 分間、ついで室温の水で約 2 分間洗浄し空気乾燥した。

全試料を実施例 1 で述べたように、127 ~ 132°C で 1 時間加熱処理を施した。

エポキシとポリイミドブリブレッグの両者による試料のラミネーションは実施例 3 の通りであ

3. 室温、2 分間の過硫酸ナトリウムによるマイクロエッチ処理

4. 1 分間の冷水洗浄を 2 回
5. 室温、1 分間の 10 容量 % の硫酸浴
6. 1 分間の冷水洗浄
7. 乾燥

浸漬メッキ前に清浄とした銅試料を 5% 塩酸溶液中に浸し、ついですず浴中に直ちに浸漬する。以下に示すように各種の温度と時間を検討した：

1. 室温 (約 20°C) 1 分浸漬
2. 49°C 1 分浸漬
3. 49°C 5 分浸漬
4. 49°C 15 分浸漬

メッキ後、全試料を 3 分間水で洗浄し (室温の水で)、そして空気乾燥した。

各メッキ条件から約 6 インチ × 9 インチ

る。

ラミネートされた試料は 1/2 インチ (12.7mm) 巾のストリップに切られ、接合強度がインストロン試験機で測定された。

結 果

試 料	接合強度 (ポンド/インチ)			
	エポキシ		ポリイミド	
	シラン処理なし	シラン処理あり	シラン処理なし	シラン処理あり
CuTech ④室温 1分浸漬	2.8	5.8	0.3	3.3
CuTech ④49°C 1分浸漬	2.2	4.3	0.6	2.0
CuTech ④49°C 5分浸漬	3.5	5.8	0.2	2.5
CuTech ④49°C 15分浸漬	3.5	5.2	0.6	2.6
実施例1すず浸漬 ④室温 1分浸漬	3.5	6.2	0.1	2.7

実施例 5

シランカップリング剤 A-1160 の評価を、
各種の金属/金属酸化物表面に対して行つた。

非常に「貴」な金から非常に「卑」なまたは
「活性」なアルミニウムまでの範囲の多くの金
属面について、シランカップリング剤 A-1160
でこれらの面を処理した効果の測定が評価され
た。

アルミニウム

厚み 6 ミル (0.15mm) のアルミニウム薄片の
表面の汚れを除くため軽石 (Etchomatic 社、
酸性 4 F 軽石) でみがいた。約 6 インチ×9 イ
ンチ (15.2cm×22.9cm) の大きさの 2 枚の試料を、
0.5% の A-1160 有機官能性シランカップリ
ング剤溶液中に約 30 秒間浸け、とり出して空
気乾燥した。コントロール用としてシラン処理
をしていない 6 インチ×9 インチ (15.2cm×

2. リーロナルグレアム PCM による薄片の電
解研磨 (エア攪拌) 2.5 アンペア/平方フィ
ート (2.7A/100cm²)

- A. 30 秒間のスプレー水洗
- B. 室温、1 分間の 10% 硫酸浴
- C. 30 秒間のスプレー水洗

3. ニッケルメッキ (Harstan 社、スルファミン
酸ニッケルメッキ液)、52~54℃で25
アンペア/平方フィート (2.7A/100cm²)、
12 分間で厚み 0.3 ミル (7.6μ) のニッケ
ルメッキ層

- A. 60 秒間のスプレー水洗
- B. 室温、1 分間の 10% 硫酸浴
- C. 30 秒間のスプレー水洗
- D. 空気乾燥

約 6 インチ×9 インチ (15.2cm×22.9cm) の
大きさの 2 枚の試料を、0.5% の A-1160 有機

2.29cm) の追加の試料 2 枚を用意した。

全試料を実施例 1 で述べたように 1 時間 93
~104℃に加熱した。

エポキシとポリイミドプリプレグの両者に対
する試料のラミネーションは実施例 3 により行
った。

ニッケル

ニッケル試料は次のように作られた。

1. 1.4 ミル (0.036mm) 厚みの銅薄片の清浄化

- A. 54℃、5 分間の DuPont AC-500 酸清
浄浴
- B. 2 分間の水洗
- C. 室温、3 分間の過硫酸ナトリウムマイク
ロエフテ
- D. 室温、2 分間の水洗
- E. 室温、1 分間の 10% 硫酸浴
- F. 30 秒間のスプレー水洗

官能性シラン溶液中に約 30 秒間浸した。この
溶液は酢酸で pH を約 3.5 にした脱イオン水にシ
ランを加え、使用前に約 30 分間放置すること
により調製した。シラン処理をしない 6 インチ
×9 インチ (15.2cm×22.9cm) の追加の試料 2 枚
が作られた。

コントロール用として、実施例 1 のすず浸漬
の試料も含められた。試料は実施例 3 のように
処理された。6 インチ×9 インチ (15.2cm×
22.9cm) の試料 2 枚は A-1160 シランで処理
され、6 インチ×9 インチ (15.2cm×22.9cm)
の試料 2 枚は未処理のままとされた。

すべての試料は実施例 1 で述べたように 1 時
間 127~132℃で熱処理した。

エポキシとポリイミドプリプレグの両者に対
する試料のラミネーションは実施例 3 により作
った。

金

電気メッキをした金の試料をニッケルについて前述した方法に従って作つたが、工程3で試料はシアン化金を含んだ金メッキ浴（オロセン999）中に浸した。メッキ浴は35～38℃に調整され、7アンペア／平方フィート（0.75A／100cm²）で10分間のメッキにより約0.1ミル（2.5μ）の金被膜が生じた。メッキ後、試料は水で30秒間スプレー洗浄し、ついで乾燥した。

約6インチ×9インチ（15.2cm×22.9cm）の2枚の試料を、前にアルミニウムの例で述べたように、A-1160 シランカップリング剤中に約30秒間浸した。コントロールとして用いる2枚の追加サンプルを用意した（シラン処理をしない）。

エポキシとポリイミドプリプレグの両者に対

の技術的論文の1つは、絶縁性層に接合する前に銅表面上に酸化物皮膜を初めに形成させることにより、多層印刷回路板を製作する通常の技術における改良を述べている。この論文は接合面の酸浸透の問題は、金属銅を表面酸化物におきかえることにより除去されると説明している。これは酸化銅処理をされた銅を、17.5%塩酸溶液中に5秒間直接に浸すことによつて達成される。これは次のように述べられる。「細かな酸化物結晶の粒子は酸溶液により速かにとかされ、そしてブラウン酸化物の処理された面から消失する。一方、還元面上の微小の粗さは酸浸漬後でさえ処理された面上に残留する」。

この「微小」に粗面化された面の、引き続きポリイミドプリプレグに対するラミネーションは、酸化銅に伴う好ましくない化学的作用、即ちピンクリングなしに酸化銅処理に匹敵する接

する試料のラミネーションは、実施例3に述べた方法によつた。

ラミネーション試料は1/2インチ（12.7mm）巾のストリップにし、接合強度はインストロン試験機で測定した。

結 果

基体金属	接合強度（ポンド／インチ）			
	エポキシ		ポリイミド	
	シラン処理なし	シラン処理あり	シラン処理なし	シラン処理あり
アルミニウム	10.6	15.5	2.5	4.6
ニッケル	0.5	1.5	0	0.2
金	0.8	0.5	0.2	0
実施例1 すず浸漬	3.7	6.3	0.2	2.8

実施例 6

1987年、6月2～5日東京で開かれた、第4回印刷回路世界会議において提出された最近

合強度を与えると報じられている。この実施例では次の効果が確められる。

1. 酸性水溶液中での酸化銅面の加水分解、
2. この加水分解した面に対するすず浸漬の応用、
3. このすず浸漬皮膜に対するシランカップリング剤の応用。

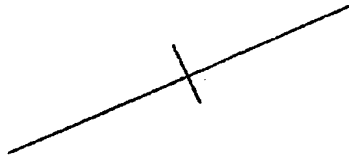
厚み1.4ミル（0.036mm）の銅薄片の試料4枚を、実施例1によりElectrochemical社499ブラウン酸化物で処理した。この試料をついで18%塩酸溶液中に5～10秒間浸け、そしてとり出して約1分間水で洗浄した。2枚の6インチ×9インチ（15.2cm×22.9cm）の試料をついで実施例3によりすず浸漬の処理をした。2枚の6インチ×9インチ（15.2cm×22.9cm）の試料を未処理のままとした。

すず浸漬試料は、ついで実施例5により0.5

5のA-1160 シランカップリング剤溶液で処理した。試料のすべては(すず浸漬シラン処理と未浸漬のもの)は実施例1で述べたように127~132℃で1時間加熱処理した。

エポキシとポリイミドプリプレグの両者に対する試料のラミネーションは、実施例3に述べた方法によつた。ラミネーションに際し Electrochemical 社 499 ブラウン酸化物で処理された銅薄片の試料が加えられた。

ラミネートされた全試料は1/2インチ(12.7mm)巾のストリップとし、接合強度はインストロン試験機で測定された。



12インチ×9インチ(30.5cm×22.9cm)の大きさの厚み1.4ミル(0.036mm)の2枚の銅薄片試料を、実施例1のようにして Electrochemical 社 499 のブラウン酸化物で処理した。この試料は半分に切つて6インチ×9インチ(15.2cm×22.9cm)の試料4枚とした。この1.4ミル(0.036mm)の厚さで、6インチ×9インチ(15.2cm×22.9cm)の4枚の試料を実施例5で述べたように化学的に清浄とした。

全試料をついで実施例1で述べたようにして、127~132℃で1時間加熱処理した。

エポキシとポリイミドプリプレグに対するラミネーションは実施例3のようにして行つた。

ラミネートされた試料は1/2インチ巾のストリップに切られ、接合強度をインストロン試験機で測定した。しかしながら、このテストに先立つて接合強度の測定のための追加的の試料が、

結 果

試 料	接合強度(ポンド/インチ)	
	エポキシ	ポリイミド
Electrochemical 社 499 ブラウン酸化物	6.5	0.6
加水分解酸化銅表面に実施例 1を適用 シラン処理なし	1.7	0
加水分解酸化銅表面にすず浸 漬処理、シランA-1160 処 理あり	7.4	5.6

実施例 7

後加熱時間の関数としての接合強度安定性を評価した。

すず浸漬処理をした、約6インチ×9インチ(15.2cm×22.9cm)の4枚の試料を、実施例3の方法により作つた。試料の2枚を実施例5の方法に従つて0.5%のA-1160 シランカップリング剤で処理した。残りの試料を未処理のままとした。

エポキシについては350°F(176.7℃)そしてポリイミドについては430°F(221℃)にセットした、熱空気オーブン中で1時間、後加熱(Post-baked)して作つた。試料はまた前記の温度で3時間と6時間熱処理を施した。接合強度はついでエポキシとポリイミドとについて以下に示すように測定された。

	エポキシ			
	接合強度(ポンド/インチ) 後加熱時間 176.6℃			
	0	1	3	6
すず浸漬 シランなし	3.4	3.2	3.8	0.4
すず浸漬 A-1160シラン	7.2	6.8	6.4	5.8
化学清浄銅	2.3	1.0	0.9	0.6
Electrochemical 499 ブラウン酸化物	8.4	3.5	2.4	1.2

	ポリイミド			
	接合強度 (ポンド/インチ) 後加熱時間 221°C			
	0	1	3	6
すず浸漬 シランなし	0.4	0.4	0.5	0.5
すず浸漬 A-1160シラン	4.8	5.1	5.5	5.3
化学清浄剤	0.2	0.2	0.2	0.2
Electrochemical 499 ブラウン酸化物	0.6	0.5	0.6	0.6

実施例 8

実施例 1 の一般的方法を、パネルを毎分 4 フ
ート (122cm) のコンベヤー速度でスプレー
列系を通じることによりくり返した。

以上、本発明を詳細に説明したが、本発明は
さらに次の実施態様によつてこれを要約して示
すことができる。

- 1) 複数の絶縁性層を貫いて、一連の電気伝導
性層に対して電気的結合をさせる伝導性の貫
通孔をもつ、多層印刷回路板を作るための方
法において、次の工程
- (a) 誘電性層支持体の表面上に、少なくとも
4 ミクロンの厚みをもつ、電気伝導性の銅回
路を形成させ；
- (b) この銅回路上に (i) 銅回路表面を酸化銅に
変換させるか、または (ii) 銅回路に対し銅また
は銅より卑な多価金属を付与し、この付与中
またはその後、付与された金属がその表面上
で酸化物、水酸化物またはこれらの組合せに
変化させられることにより、回路上に銅また
は銅より卑な多価金属の酸化物、水酸化物ま

工 程	コンベヤー 長 (cm)	洗浄水 (l/分)	液温 (°C)	スプレ圧 (kg/cm ²)
1. パネル供給 (入口)	58.4
2. アルカリ性清浄浴 (Electrochemical 402 LS)	50.8	...	48.9	1.76
3. 水で洗浄	50.8	18.9	15.6	1.41
4. マイクロエッチ浴 (過 硫酸ナトリウム/硫酸)	68.6	...	43.3	1.76
5. 水で洗浄	50.8	18.9	15.6	1.41
6. すず浸漬処理 (実施例 1 の組成)	121.9	...	23.9	1.76
7. 水で洗浄 (リサイクル)	50.8	...	43.3	1.76
8. 水ですすぎ、後にエア ナイフ乾燥	50.8	18.9	15.6	1.41
9. シラン処理 (実施例 1 の組成)	50.8	...	23.9	1.76
10. 熱風乾燥	76.2	...	54.4	...
11. 出口コンベヤー	10.4

たはこれらの組合せを形成させ、ただし (i) ま
たは (ii) を通じ酸化物、水酸化物またはこれら
の組合せの層の厚みは 1.5 ミクロンより大き
くないものであり；

(c) 工程 (b) において形成された酸化物、水酸
化物またはこれらの組合せの表面上に、また
は部分硬化された熱硬化性ポリマー組成物か
らなる絶縁性層の上に、接着性オルガノシラ
ン塗膜を形成させ；

(d) 工程 (a)、(b) および (c) をくり返し；

(e) 工程 (a)、(b)、(c) および (d) により形成され
た各材料を、単一の物体となるように接合さ
せ、これによりオルガノシラン塗膜は酸化物、
水酸化物または組合せの層と絶縁性層との間
に在在し、接合を通じて部分硬化された絶縁
性層は硬化され；

(f) 工程 (e) で形成された物体構成体を貫通す

る多数の孔を形成させ；

(d) 多層印刷回路板を構成させるため、この貫通孔の反対側の開口部から、電気伝導性の径路を形成するように、貫通孔の壁部を金属化させる、ただしこの多層印刷回路板は、 $275\sim 300^{\circ}\text{F}$ ($135\sim 149^{\circ}\text{C}$) で2時間の加熱前処理をした後では、 550°F (288°C) で10秒間の熱ストレスにさらした際にも剥離しない、

からなる多層印刷回路板の形成方法。

- 2) 工程(a)～(d)は2枚の絶縁性層を含み、ここで誘電性層は直接にまたは接着剤を通してまたは絶縁性層に接触するものである、前項1記載の方法。
- 3) 工程(a)～(d)は銅の回路層を担持する1枚の絶縁性層からなる、前項1記載の方法。
- 4) 誘電性層は2つの対向面上に銅回路を含む

(a) 少なくとも4ミクロンの厚みをもつ銅の電気回路；

(c) 1～5ミクロンより大きくない厚みをもつ銅の酸化物、水酸化物またはこれらの組合せの層、または銅より卑な多価金属の層で、これは(b)の銅の上または銅より卑な多価金属の上を覆うものであり；

(d) オルガノシランの層；

(e) 硬化された熱硬化性ポリマー組成物からなる絶縁性の層；

(f) 誘電体の層；

(g) 少なくとも4ミクロンの厚みをもつ銅の電気回路；

(h) 1～5ミクロンより大きくない厚みをもつ銅の酸化物、水酸化物、またはこれらの組合せの層、または銅より卑な多価金属の層で、これは(g)の銅の上または銅より卑な多価金属

ものである、前項1記載の方法。

- 5) 多価金属はすずである、前項1記載の方法。
- 6) すずは浸漬法により付与されるものである、前項2記載の方法。
- 7) シラン接着促進剤はガンマ-クレイドアルキルトリエトキシシランである、前項1記載の方法。
- 8) 誘電性層はガラスエポキシまたはポリイミドを含むものである、前項1記載の方法。
- 9) 回路板は 550°F (288°C) で60秒間さらした際にも剥離しないものである、前項1記載の方法。
- 10) 複数の絶縁性層を貫いて、一連の電気伝導性層に対して電気的結合をさせる、伝導性の貫通孔をもつ多層印刷回路板であつて、これは
 - (a) 誘電体の層；

の上を覆うものであり；

(i) オルガノシランの層；

(j) 硬化された熱硬化性ポリマー組成物からなる絶縁性の層；
 からなるものであり、ただしこの多層印刷回路板は、 $275\sim 300^{\circ}\text{F}$ ($135\sim 149^{\circ}\text{C}$) で2時間の加熱前処理をした後では、 550°F (288°C) で10秒間の熱ストレスにさらした際にも剥離しないものである多層印刷回路板。

- 11) 複数の絶縁性層を貫いて、一連の電気伝導性層に対して電気的結合をさせる、伝導性の貫通孔をもつ多層印刷回路板であつて、これは

(a) 誘電体の層；

(b) 少なくとも4ミクロンの厚みをもつ銅の電気回路；

(c) 1.5ミクロンより大きくない厚みをもつ

銅の酸化物、水酸化物、またはこれらの組合せの層、または銅より卑な多価金属の層で、これは(b)の銅の上または銅より卑な多価金属の上を覆うものであり；

(d) オルガノシランの層；

(e) 硬化された熱硬化性ポリマー組成物からなる絶縁性の層；

(f) オルガノシランの層；

(g) 1.5ミクロンより大きくない厚みをもつ銅の酸化物、水酸化物、またはこれらの組合せの層、または銅より卑な多価金属の層で、これは(h)の銅の上または銅より卑な多価金属の上を覆うものであり；

(h) 少なくとも4ミクロンの厚みをもつ銅の電気回路；

(i) 誘電体の層；

からなるものであり、ただしこの多層印刷回

(d) オルガノシランの層；

(e) 硬化された熱硬化性ポリマー組成物からなる絶縁性の層；

(f) 少なくとも4ミクロンの厚みをもつ銅の電気回路；

(g) 1.5ミクロンより大きくない厚みをもつ銅の酸化物、水酸化物、またはこれらの組合せの層、または銅より卑な多価金属の層で、これは(h)の銅の上または銅より卑な多価金属の上を覆うものであり；

(h) オルガノシランの層；

(i) 硬化された熱硬化性ポリマー組成物からなる絶縁性の層；

からなるものであり、ただしこの多層印刷回路板は、275～300°F(135～149℃)で2時間の加熱前処理をした後では、550°F(288℃)で10秒間の熱ストレスにさらした際にも剥

路板は、275～300°F(135～149℃)で2時間の加熱前処理をした後では、550°F(288℃)で10秒間の熱ストレスにさらした際にも剥離しないものである多層印刷回路板。

12) 複数の絶縁性層を貫いて、一連の電気伝導性層に対して電気的結合をさせる、伝導性の貫通孔をもつ多層印刷回路板であつて、これは

(a) 誘電体の層；

(b) 少なくとも4ミクロンの厚みをもつ銅の電気回路；

(c) 1.5ミクロンより大きくない厚みをもつ銅の酸化物、水酸化物、またはこれらの組合せの層、または銅より卑な多価金属の層で、これは(d)の銅の上または銅より卑な多価金属の上を覆うものであり；

離しないものである多層印刷回路板。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・ド・ネモアース・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 高 木 千 源

外2名